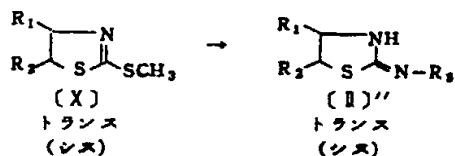
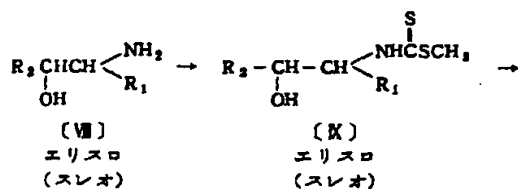


(2) X : S の場合 :

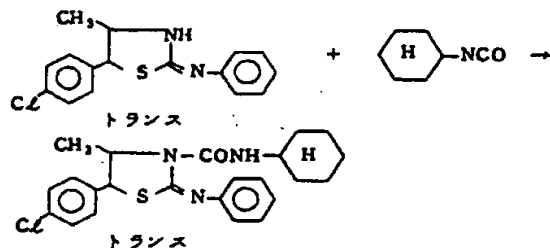


DMSO 30 ml 中にトランス-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-2-メチルイミノ-オキサゾリジン 2.2 g を加え、その中に冷却下シクロヘキシルイソシアナート 1.3 g と DBU 1 滴を滴下し、室温で一夜撹拌した。

反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エチルで抽出、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物 2.8 g を得た。

 $n_D^{25} 1.5510$

実施例 2 トランス-5-(4-クロロフェニル)-3-シクロヘキシルカルバモイル-4-メチル-2-フェニルイミノ-チアゾリジン (化合物番号 21) :

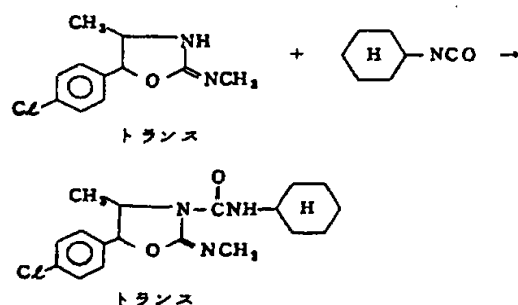


また、本発明化合物は上記原料の製造からも明らかなようにオキサ(チア)ゾリジン環の4位、5位に関するトランス体、シス体、さらには R 体、S 体等の異性体が存在するが、本発明はこれらの異性体をすべて含むものである。

(実施例)

次に実施例を挙げ本発明化合物を更に詳細に説明する。

実施例 1 トランス-5-(4-クロロフェニル)-3-シクロヘキシルカルバモイル-4-メチル-2-メチルイミノ-オキサゾリジン (化合物番号 1) :

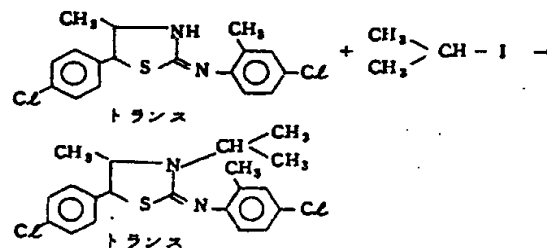


DMSO 30 ml 中にトランス-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-2-フェニルイミノ-チアゾリジン 1.5 g を加え、その中に冷却下シクロヘキシルイソシアナート 0.7 g と DBU 一滴、滴下し、室温で一夜撹拌を行なった。

反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エチルで抽出、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物 1.7 g を得た。

 $m.p. 116.5 \sim 118^\circ\text{C}$

実施例 3 トランス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-3-イソプロピルチアゾリジン (化合物番号 41) :



DMF 20 ml 中にトランス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-5-(4-クロロフェニル)-4-メチルオキサゾリジン 2.0 g を溶解させ、氷冷下ナトリウムハイドライド(60%)を0.25 g 加え1時間攪拌した。

次にこの溶液中にインピロピルアイオダイド1.2 g を氷冷下滴下し、さらに室温で一晩攪拌を行った。

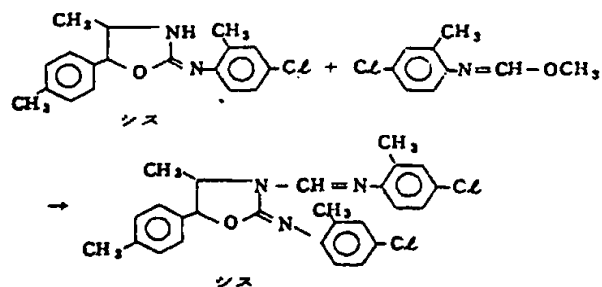
反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エチルで抽出し、水洗、無水硫酸マグネシウム乾燥後、減圧濃縮し得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物1.4 g を得た。

n_D^{20} 1.5987

実施例4 シス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-4-メチル-5-(4-メチルフェニル)-3-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノメチル)-オキサゾリジン(化合物番号65)：

することにより目的物1.3 g を得た。m.p. 142°~144°C

次に本発明化合物の代表例を第1表に示す。



DMF 20 ml 中にシス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-4-メチル-5-(4-メチルフェニル)オキサゾリジン 1.5 g を溶解させ氷冷下ナトリウムハイドライド(60%)0.2 g を加え1時間攪拌を行った。

次にメチル4-クロロ-2-メチルフェニルホルムイミデート0.9 g を氷冷下加え、さらに室温で4時間攪拌を行った。













反応終了後、反応液を氷水に入れ、ベンゼン抽出し、水洗、無水硫酸マグネシウム乾燥後、減圧濃縮して油状物を得た。


















これをn-ヘキサンで結晶化後エタノール洗浄

表 1

化合物 番号	構造式					物理恒数 ()融点℃
	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
1	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CONH-(H)	n _D ²⁵ 1.5510 (110~113)
2	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5020 (87~90)
3	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5409 (87~95)
4	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5390 (106~109)
5	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5392 (87~95)
6	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
7	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
8	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
9	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
10	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
11	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
12	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)
13	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5355 (106~109)

化合物 番号	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理恒数 ()融点℃
14	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CONH-(H)	n _D ²⁵ 1.5386 (69~72)
15	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5765 (98~100)
16	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5865 (139~143)
17	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5265 (1165~118)
18	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.365 (134~1365)
19	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.345 (1225~1345)
20	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.120 (119~120)
21	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5386 (119~120)
22	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (70~72)
23	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (81~84)
24	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
25	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
26	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
27	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
28	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
29	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)
30	,	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5632 (180~182)

31	S	Cl ₂		H	-CONH-	トランス	融点物 *2
32	•	•			•	•	(120~123)
33	•	•	•		•	•	(118~120)
34	•	•	•	•	•	•	(143~145)
35	•	•	•	•	•	•	²⁵ _D 15547
36	•	•		•	•	•	²⁵ _D 16142
37	•	•	•		-CONH- 	•	²⁵ _D 15891
38	•	•	•	•	-CONHC ₂ H ₅	•	(117~119)
39	•	•	•	•	-CH ₂ Cl=CH ₂	•	²⁵ _D 16177
40	•	•	•	•	-CH ₂ C=CH	•	²⁵ _D 16212
41	•	•	•	•	-Cl<  CH ₃	•	²⁵ _D 15987
42	•	•	•	•	-CONH- 	•	融点物 *3
43	•	•	•	•	-CONH- 	•	(115~117)
44	•	•	•	•	-Cl ₂	シス	²⁵ _D 15658
45	•	•	•	•		•	²⁵ _D 15697
46	•	•	•	•	-CH- 	•	(139~143)
47	•	•	•	•		•	(79~81)

48	S	CH ₃			-CONH- 	シス	(78~80)
49	•	•	•		•	•	(80~82)
50	O	•			•	•	(160~162)
51	•	•	•	•	-CONH- 	•	(199~201)
52	•	•	•	•	-CONHC ₂ H ₅	•	(146~147)
53	•	•	•	•	-CH ₂ CH=CH ₂	•	n_D^{25} 15735
54	•	•	•	•	-CH ₂ C=CH	•	n_D^{25} 15608
55	•	•	•	•	-CH< 	•	(90~94)
56	•	•	•		-CONH- 	•	(107~110)
57	•	•	•	•	-CONH- 	•	(137~148)
58	•	•	•	•	-CONHC ₂ H ₅	•	(85~87)
59	S	•			-CONH- 	トランス	n_D^{25} 15796
60	•	•	•	•	-CONHC ₂ H ₅ CH=CH ₂	•	n_D^{25} 15875
61	•	•	•	•	-CONHC ₂ H ₅	•	n_D^{25} 15633
62	•	•	•	•	-CH ₂ Cl=CH ₂	•	n_D^{25} 15885
63	•	•	•	•	-CH=N- 	•	(55~57)
64	•	•	•		-CONH- 	シス	(70~71)

65	0	CH ₃			シス	(142~144)
66	(150~151)
67	.	.	.	CH ₃	トランス	6.6

NMR スペクトラム δ TMS CDCl ₃	
*1 NMR シス	0.9 (d 6Hs 3H) トランス 0.9~2.0 (m 13H)
	0.9~2.0 (m 10H) 2.96 (s 3H)
	3.0 (s 3H) 3.4~3.9 (m 1H)
	3.4~3.9 (m 1H) 4.1~4.4 (m 1H)
	4.4~4.7 (m 1H) 4.8 (d 4Hs 1H)
	5.32 (d 6Hs 1H) 5.9 (s 2H)
	5.93 (s 2H) 6.6~6.8 (m 3H)
	6.6~6.8 (m 3H) 9.25 (d 7Hs 1H)

*2 NMR	0.9~2.1 (m 13H)
	3.45~3.9 (m 1H)
	4.05~4.35 (m 1H)
	4.4 (d 8Hs 1H)
	7.25~7.55 (m 5H)
*3 NMR	1.7 (d 7Hs 3H)
	4.15 (s 1H)
	5.05~5.3 (m 1H)
	6.9~7.7 (m 13H)
*4 NMR	1.55 (d 6Hs 3H)
	2.27 (s 3H)
	2.34 (s 3H)
	3.06 (s 3H)
	4.3~4.6 (m 1H)
	4.97 (d 4Hs 1H)
	7.0~7.5 (m 8H)

(問題点を解決するための手段—殺ダニ剤)

本発明の殺ダニ剤は、前記一般式〔1〕で表わされる化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有するものであり、有効成分化合物の純品のままでも使用できるが、通常、一般の殺薬のとり得る形態、即ち、水和剤、^{FF}散剤、乳剤、フロアブル等の形態で使用される。添加剤及び担体としては、固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、煅灰石、石膏、タルク、パイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末が使用される。

液体の剤型を目的とする場合はケロシン、鉱油、石油、ソルベントナフサ、キシレン、シクロヘキササン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一なかつ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤、フロアブル等は、水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液

として、殺剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも充分有効であることはいうまでもないが、殺成虫力が弱いため、植物寄生性ハダニに対し殺成虫力を持つ化合物の1種又は2種以上と混用すると極めて有用である。本発明化合物は殺成虫力を持つ化合物以外にも各種の殺薬の1種又は2種以上と混合して使用することも出来る。

本発明化合物と混用して使用できる殺ダニ剤や殺虫剤の代表例を以下に示す。

殺ダニ剤(殺菌剤): BCPE、クロルベンジレート、クロルプロピレート、プロクロノール、フェニソプロモレート、ケルセン、ジノブトシヒナパクリル、クロルフエナミジン、アミトラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、シヘキサチン、ジスタノキササン、ポリナクタン、キノメチオネート、チオキノックス、CPCBS、チトラジホン、チトラスル、シクロプレート、カヤサイド、カヤホープ、3-ロードデシル-1,4-ナフスキノシ-2-イルア

セテート、多硫化石灰、

有機燐系殺虫剤（殺ダニ剤）：フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルボス、アセフエート、EPBP、ジアリホル、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルデイクープ、プロボキシニール、

ピレスロイド系殺虫剤（殺ダニ剤）：パーメスリン、サイパーメスリン、デカメスリン、フェンバレイト、フェンプロパスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、パルスリン、ジメスリン、プロパスリン、プロスリン、3-フェノキシベンジル-2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)-1-シクロプロパンカルボキシレート、
α-シアノ-3-フェノキシベンジル 2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)-1-シクロプロパンカルボキシレート、

(RS) - α-シアノ-3-フェノキシベンジル (RS) - 2 - (4-トリクロロメトキシフェニル) - 3-メチルブチレート、

(RS) - α-シアノ-3-フェノキシベンジル (RS) - 2 - (2-クロロ-4-トリクロロメチルアニリノ) - 3-メチルブチレート、

機械油。

（実施例-殺ダニ剤）

次に製剤の実施例を示すが、添加する担体、界面活性剤等はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例5 乳 剤

本発明化合物	10部
アルキルフェニルポリオキシエチレン	5%
ジメチルホルムアミド	50%
キシレン	35%

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳濁液として散布する。

実施例6 水和剤

本発明化合物	20部
--------	-----

高級アルコール硫酸エステル	5部
珪 藻 土	70%
ホワイトカーボン	5%

以上を混合して微粉に粉碎し、使用に際し水で希釈して懸濁液として散布する。

実施例7 粉 剤

本発明化合物	5部
タ ル ク	94.6%
シリコン	0.3%
アルキルフェニルポリオキシエチレン	0.1%

以上を混合粉碎し、使用に際してはそのまま散布する。

（発明の効果）

次に試験例を挙げ本発明化合物の殺ダニ活性を示す。

試験例1 アシノワハダニに対する効力

2寸鉢に播種したインゲンの発芽後7~10日を経過した第1本葉上に、有機燐剤抵抗性のアシノワハダニの稚成虫を30頭接種したのち、前記薬剤の実施例5に示された乳剤の処方に従い、化

合物濃度が500 ppmになるように水で希釈して散布した。散布3日後に成虫を除去し、この3日間に産付された卵に關し、成虫まで発育し得たか否かを11日目に調査し、殺ダニ有効度を求めた。結果を第2表に示した。

第 2 表

化合物番号	殺ダニ有効度 (%)
1	100
3	100
4	100
8	100
14	100
18	100
22	100
28	100

なお、殺ダニ有効度は、次式より求めた。

$$\text{殺ダニ有効度 (\%)} = \frac{\text{無処理区成虫数} - \text{処理区成虫数}}{\text{無処理区成虫数}} \times 100$$

出願人：日本曹達株式会社

代理人：伊 藤 晴 之

同：横 山 吉 英

